

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 1月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-005323

[ ST.10/C ]:

[ JP2003-005323 ]

出 願 人

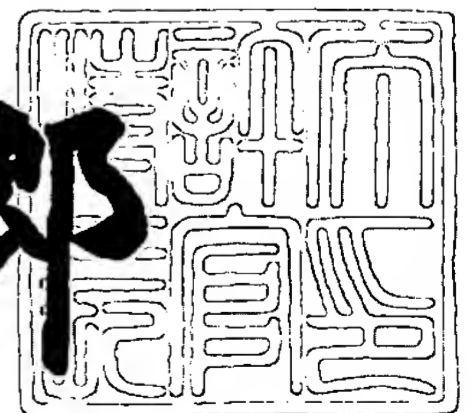
Applicant(s):

東芝セラミックス株式会社  
株式会社東芝

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045642

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA2056P

【提出日】 平成15年 1月14日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/304  
H01L 21/306

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東  
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 栗田 久嗣

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東  
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 平澤 学

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東  
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 長濱 弘美

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東  
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 泉妻 宏治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝  
生産技術センター内

【氏名】 猪野 隆生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝  
生産技術センター内

【氏名】 山辺 純成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝  
生産技術センター内

【氏名】 速水 直哉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝  
生産技術センター内

【氏名】 桜井 直明

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】 100101878

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-259579

【出願日】 平成14年 9月 5日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-299769

【出願日】 平成14年10月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウエハの洗浄方法および洗浄されたシリコンウエハ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アニール処理されたシリコンウエハの洗浄方法において、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とするシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 2】 前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることを特徴とする請求項 1 記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 3】 前記酸化処理工程およびフッ化水素酸による洗浄工程の直後、さらに、オゾン水による酸化処理工程を経ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 4】 前記オゾン水は、濃度が 1 0 ～ 6 0 p p m であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 5】 前記フッ化水素酸は、濃度が 0 . 5 ～ 2 % であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 6】 空間周波数  $20 / \mu m$  におけるマイクロラフネスが、パワースペクトル密度で  $0.3 \sim 1.5 \text{ nm}^3$  であることを特徴とする洗浄されたシリコンウエハ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウエハの洗浄方法に関し、より詳細には、高温アニール処理されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま洗浄するシリコンウエハの洗浄方法および洗浄されたシリコンウエハに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

原子レベルまで平坦化したシリコンウエハの表面は、シリコン原子の層が階段

状に形成された、いわゆるステップ・テラス構造を有する。このステップ・テラス構造は、図 1 に示すように、ウエハのスライス面であるテラス面 1 1 と、前記テラス面 1 1 に対して原子レベルの微小段差を形成するステップ面 1 2 とからなる。

#### 【 0 0 0 3 】

シリコンウエハにおいては、例えば、水素ガス等の雰囲気下にて、1 0 0 0 ～ 1 2 0 0 ℃ 程度の高温でアニール処理を行うことにより、通常、シリコン原子 1 ～ 3 層分の段、すなわち、原子レベルのステップを表面に有するステップ・テラス構造が形成される。これは、高温水素雰囲気中において、ウエハ表面のシリコン原子が、安定化のために再配列することにより形成されるものである。

#### 【 0 0 0 4 】

前記ステップ・テラス構造のテラス幅は、シリコン結晶のオフ角をより小さくすることにより、大きくなり、前記アニール処理されたシリコンウエハ表面は、原子レベルまで平坦化された構造となる。

#### 【 0 0 0 5 】

前記水素アニール処理等により表面が平坦化されたシリコンウエハは、シリコンウエハの製造工程においては、次に、ウエハの表面のパーティクルおよび金属不純物を除去するため、洗浄工程に付される。

従来、この洗浄工程においては、R C A 洗浄が一般的な方法として行われていた。

R C A 洗浄においては、洗浄液として、例えば、主に有機汚染物質、付着パーティクルを除去するためには、アンモニア：過酸化水素：純水 = 1 : 1 ～ 2 : 5 ～ 7 （容積配合比）からなる S C - 1 洗浄液が用いられる。また、主にシリコン酸化被膜および表層金属不純物を除去するためには、H F : 純水 = 1 : 9 9 からなる希薄フッ化水素酸（D H F 液）が、また、主に表面金属不純物を除去するためには、塩酸：過酸化水素：純水 = 1 : 1 ～ 2 : 5 ～ 7 （容積配合比）からなる S C - 2 洗浄液等が使用される。

#### 【 0 0 0 6 】

しかしながら、R C A （S C - 1）洗浄では、ウエハ表面のシリコンが、アン

モニアにより異方性エッチングされ、水素ガス等でのアニール処理により形成されたステップ・テラス構造が消滅し、表面粗さ（マイクロラフネス）が悪化してしまうという課題を有していた。

## 【 0 0 0 7 】

また、他の洗浄方法としては、例えば、下記に示す特許文献 1 には、フッ酸とオゾン水の混合液を用いた洗浄方法が開示されている。

この方法は、フッ酸とオゾン水とを同時にウエハ表面に噴射させて、オゾン水により、ウエハ表面に酸化膜を形成させ、ウエハ表面とフッ酸との接触角を小さくし、表面を濡れやすくした状態で、シリコン層を露出させずにパーティクルの除去をすることができるというものである。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、フッ酸とオゾン水を混合させて用いた場合、ウエハ表面において、酸化膜が面内で不均一に形成されてしまい、この方法においても、表面粗さ（マイクロラフネス）の悪化を抑制することは困難であった。

## 【 0 0 0 9 】

## 【特許文献 1】

特開平 1 0 - 3 4 0 8 7 6 号公報（第 3 ページ）

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、半導体回路の高集積化に伴い、形成デバイスの微細化が求められる、例えば、線幅 0. 1 3 n m プロセスにおいては、3 n m 程度のゲート酸化膜厚さが要求されるようになってきた。

このような酸化膜の薄膜化に対応して、ウエハの微小表面粗さ、いわゆるマイクロラフネスは、一層小さくすることが要求されるようになってきた。

## 【 0 0 1 1 】

シリコンウエハは、通常、単結晶インゴットから切り出される際、ウエハ表面の結晶方位は、S i ( 1 0 0 ) 面または S i ( 1 1 1 ) 面となるようにスライスされるが、特に、S i ( 1 0 0 ) 面の場合は、原子レベルでの平坦化が困難であり、マイクロラフネスをできる限り小さくすること求められていた。

## 【 0 0 1 2 】

しかしながら、アニール処理後、パーティクルおよび金属不純物を除去するため、すなわち、清浄な表面を有するウエハを得るためには、上記のように表面粗さ（マイクロラフネス）を悪化させてしまうにもかかわらず、ウエハの洗浄処理は、必要不可欠な工程であった。

## 【 0 0 1 3 】

したがって、ウエハ表面の結晶方位がいずれの場合でも、アニール処理後のウエハ表面のステップ・テラス構造を維持したまま洗浄することができる技術が要求されている。

## 【 0 0 1 4 】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、アニール処理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができるシリコンウエハの洗浄方法および洗浄されたシリコンウエハを提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 1 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法は、アニール処理されたシリコンウエハの洗浄方法において、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とする。

上記洗浄方法によれば、アニール処理により原子レベルまで平坦化されたウエハに、所定のシリコン酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことにより、ウエハ表面構造を損なうことなく、付着パーティクル、金属不純物等を洗浄除去することができる。

## 【 0 0 1 6 】

前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることが好ましい。

オゾン水によるシリコン単結晶の酸化は、酸化の進行速度があらゆる結晶方位に対して等しく、アニール処理されたウエハの表面構造を維持したまま酸化する

ため、好適である。

【 0 0 1 7 】

また、前記酸化処理工程およびフッ化水素酸による洗浄工程の直後、さらに、オゾン水による酸化処理工程を経ることが好ましい。

このように、前記フッ化水素洗浄工程において酸化膜を完全に除去した後、直ちに、オゾン水による酸化処理を再度行うことにより、アニール処理により形成されたウエハの表面構造をより完全に維持することができる。

【 0 0 1 8 】

前記オゾン水は、濃度が 1 0 ～ 6 0 p p m であり、また、前記フッ化水素酸は、濃度が 0 . 5 ～ 2 % であることが好ましい。

上記濃度範囲で洗浄することにより、酸化処理時間および洗浄時間を容易に調整することができる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明に係る洗浄されたシリコンウエハは、空間周波数  $20 / \mu m$  におけるマイクロラフネスが、パワースペクトル密度で  $0.3 \sim 1.5 \text{ nm}^3$  であることを特徴とする洗浄されたシリコンウエハである。

このようなシリコンウエハは、アニール処理後のマイクロラフネスが維持されており、上記洗浄方法による洗浄効果が見出されるものであり、好ましい。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法は、アニール処理されたシリコンウエハに、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことを特徴とする洗浄方法である。

すなわち、アニール処理されたウエハに、所定のシリコン酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことにより、原子レベルまで平坦化されたウエハの表面構造を損なうことなく、付着パーティクル、金属不純物等を洗浄除去することができる。

【 0 0 2 1 】

前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることが好ましい。

オゾン水によるシリコン単結晶の酸化は、結晶方位に対する依存性を有しない、すなわち、酸化の進行速度があらゆる結晶方位に対して等しいため、アニール処理されたウエハは、そのウエハ表面構造を維持したまま酸化される。

#### 【 0 0 2 2 】

図 2 に、オゾン水による処理時間とシリコンウエハ表面のケミカル酸化膜の厚さの関係を示す。

図 2 に示したように、シリコンウエハの結晶格子面方位が  $\text{Si} (111)$  面の場合および  $\text{Si} (100)$  の場合のいずれにおいても、オゾン水によるケミカル酸化膜の厚さは一定となり、酸化速度も等しい。

#### 【 0 0 2 3 】

また、図 3 に、シリコンウエハを 20 ppm オゾン水処理後、1% フッ化水素酸により洗浄した場合と、SC-1 洗浄の場合のそれぞれについて、X線光電子分光法 (XPS) 分析により測定した  $\text{Si}$  原子配位数の存在率の経時変化を示す。

図 3 に示したように、オゾン水処理後にフッ化水素酸洗浄を行った場合の方が、SC-1 洗浄の場合に比べて、 $\text{Si} (\text{IV})$  の形成比率が高く、洗浄時間の経過による変化も小さい。

このように、オゾン水により形成された酸化膜は、従来の SC-1 液等を用いる RCA 洗浄により形成されるケミカル酸化膜と比較して、より安定な酸化状態で形成される。

なお、SC-1 洗浄後のウエハ表面には、自然酸化膜が成長するのに対して、オゾン水処理後のウエハ表面には、自然酸化膜の成長がなく、表面構造の安定したウエハが得られる。

#### 【 0 0 2 4 】

また、前記フッ化水素酸洗浄は、前記酸化処理によりウエハ表面に形成された酸化膜を溶解除去するとともに、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を維持したまま、該ウエハ面の付着パーティクル、金属不純物等を除去するために行われる。

このフッ化水素酸洗浄は、オゾン水による酸化処理の後に施されるため、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を損なうことなく、すなわち、原子レベルにおける表面粗さ（マイクロラフネス）を悪化させることなく、洗浄することができる。

#### 【 0 0 2 5 】

さらに、前記酸化処理工程およびフッ化水素酸による洗浄工程の直後、オゾン水による酸化処理工程を経ることがより好ましい。

前記フッ化水素酸洗浄工程においては、洗浄時間が短い場合、シリコンウエハのテラス表面にシリコンの突起が形成される。この突起は、幅 1 0 ～ 3 0 n m 程度、高さ 0 . 2 ～ 0 . 5 n m 程度で、結晶性を有している。フッ化水素酸洗浄時間が長くなるほど、エッチング作用により、突起は小さくなり、最終的に突起のない平坦なテラスが形成される。

また、前記フッ化水素酸洗浄工程後、オゾン水による酸化処理を行うことにより、結晶方位依存性を示すことなく、均質にシリコンウエハ表面が酸化される。このため、前記フッ化水素酸洗浄工程後の表面は、そのままの形状を維持して酸化されるため、ウエハ表面が荒れることはない。

しかしながら、オゾン水による酸化処理工程の前に、純水等による洗浄処理を経ると、突起部分から不均一にシリコンウエハが酸化されるため、ウエハ表面は荒れてしまう。

#### 【 0 0 2 6 】

上記したようなオゾン水等の薬液洗浄による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄は、通常の洗浄方法と同様に、噴霧または浸漬等により行うことができる。

噴霧による場合、本発明に係る洗浄方法は、例えば、図 4 に示すような枚葉式洗浄装置により行うことができる。

図 4 に示す枚葉式洗浄装置は、スピncアップ 1 内に、シリコンウエハ 2 が、保持ピン 4 を介して、回転テーブル 3 上に配置される。前記回転テーブル 3 は、底面で接続された駆動軸 5 を介して、モータ 6 の駆動力により回転する。

そして、前記シリコンウエハ 2 上に、オゾン水タンク 7 またはフッ化水素酸タンク 8 から供給されるオゾン水またはフッ化水素酸が、適宜、噴霧されるように

調整される。

また、洗浄後の廃液は、スピncアップ 1 の下部へ排出するように構成される。

【 0 0 2 7 】

前記オゾン水の濃度は、制限されないが、酸化処理時間の調整の観点から、10～60 ppm であることが好ましい。

また、フッ化水素酸の濃度も、洗浄時間の調整の観点から、0.5～2% であることが好ましい。

なお、酸化処理時間および洗浄時間は、ウエハの大きさ、上記オゾン水濃度またはフッ化水素酸濃度等に応じて変動するものであり、適宜設定される。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る洗浄方法が適用されるウエハは、アニール処理されたウエハであって、表面が原子レベルまで平坦化されており、ウエハ表面に図 1 に示したようなステップ・テラス構造が形成されているものであることが好ましい。

例えば、チョクラルスキー（CZ）法、フローティングゾーン（FZ）法等により得られたシリコン単結晶をスライスした後、鏡面加工したシリコンウエハ基板（プライムウエハ）に、水素、アンモニア等の還元性ガス、または、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガス雰囲気中で、1000～1400℃の高温下で、0.5～24 時間程度のアニール処理を施したものが用いられる。通常は、水素ガス雰囲気中で、1200℃程度の高温下で1 時間程度のアニール処理されたものが用いられる。

また、アニール処理されたエピタキシャルウエハ、アニール処理されたSOIウエハ等であって、上記表面構造を有するものであっても、本発明の効果を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

前記アニール処理されたウエハの微細表面粗さ（マイクロラフネス）は、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）で測定した場合、1  $\mu\text{m}^2$  当たり、中心線平均粗さ（ $R_a$ ）が0.05～1 nm 程度、平均粗さ（ $R_{ms}$ ）が0.05～0.1 nm 程度、最大粗さ（ $R_{max}$ ）が0.5～1.0 nm 程度であること、すなわち、ステップがシリコン原子1～10 層程度、好ましくは、1～3 層程度まで平坦化さ

れていることが好ましい。

#### 【0030】

本発明に係る洗浄方法では、シリコンウエハの結晶格子面方位が Si (111) 面の場合はもちろん、比較的、原子レベルまで平坦化することが困難とされる Si (100) 面の場合においても、異方性を生じることなく洗浄を行うことができるため、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を維持することができる。

#### 【0031】

上記洗浄方法により洗浄されたシリコンウエハについて、空間周波数 ( $/\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (PSD) ( $\text{nm}^3$ ) との関係のグラフを図5に示す。

図5のグラフに示すように、上記洗浄方法により洗浄されたシリコンウエハは、水素アニール処理後の PSD とほぼ同一の傾向を示し、マイクロラフネスは維持される。

一方、SC-1 洗浄後のシリコンウエハは、空間周波数  $1 \sim 10 / \mu\text{m}$  においては、水素アニール処理後の PSD とほぼ同一の傾向を示すものの、空間周波数  $2 / \mu\text{m}$  付近のステップ・テラス構造に起因する PSD ピークが認められない。

すなわち、SC-1 洗浄では、水素アニール処理によるステップ・テラス構造が消滅してしまうが、本発明に係る洗浄方法により洗浄されたシリコンウエハにおいては、水素アニール処理後のマイクロラフネスが維持される。

#### 【0032】

さらに、図5に示すグラフからも分かるように、本発明に係る洗浄方法により洗浄されたシリコンウエハは、空間周波数  $20 / \mu\text{m}$  におけるマイクロラフネスが、パワースペクトル密度で  $0.3 \sim 1.5 \text{ nm}^3$  の範囲であれば、水素アニール処理後のマイクロラフネスが維持されており、本発明に係る洗浄方法による効果が見出せるものであり、好ましい。

#### 【0033】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実

施例により制限されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

まず、鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ Si (100) のプライムウエハを水素雰囲気下で 1200℃、1 時間アニール処理したウエハを用意した。

このウエハに、30 ppm オゾン水による酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施した。

このウエハの  $1\ \mu\text{m}^2$  当たりの中心線平均粗さ ( $R_a$ )、平均粗さ ( $R_{ms}$ )、最大粗さ ( $R_{max}$ ) および  $3\ \mu\text{m}^2$  当たりのステップ・テラス構造の有無を原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

また、この洗浄後のウエハについて、空間周波数 ( $/\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (PSD) ( $\text{nm}^3$ ) との関係のグラフを図 5 に示す。

なお、比較のため、鏡面加工後のウエハ、アニール処理後のウエハについても、実施例 1 と同様にして、表面粗さ (マイクロラフネス) およびステップ・テラス構造の有無を評価した。

#### 【0034】

#### 〔比較例 1〕

鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ Si (100) のプライムウエハを水素雰囲気下で 1200℃、1 時間アニール処理した。

このウエハに、RCA (SC-1) 洗浄を施した。

このウエハについて、実施例 1 と同様にして、表面粗さ (マイクロラフネス) およびステップ・テラス構造の有無を評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

また、この洗浄後のウエハについて、空間周波数 ( $/\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (PSD) ( $\text{nm}^3$ ) との関係のグラフを図 5 に示す。

#### 【0035】

#### 〔比較例 2〕

鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ Si (100) のプライムウエハを水素雰囲気下で 1200℃、1 時間アニール処理した。

このウエハを、フッ酸およびオゾン水の混合液により洗浄した。

このウエハについて、実施例 1 と同様に、表面粗さ（マイクロラフネス）およびステップ・テラス構造の有無を評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>ms</sub> (nm)	R <sub>max</sub> (nm)	ステップ・テラス 構造
鏡面加工後	0.2	0.25	3.0	無
アニール処理後	0.07	0.09	0.9	有
実施例 1	0.07	0.09	1.0	有
比較例 1	0.2	0.25	2.5	無
比較例 2	0.19	0.24	2.4	無

【 0 0 3 7 】

表 1 に示したように、従来の R C A 洗浄を施した場合（比較例 1）およびフッ酸とオゾン水の混合液により洗浄した場合（比較例 2）は、鏡面加工後、アニール処理を施す前のウエハと同程度にまで表面粗さが増大し、また、アニール処理によりウエハ表面に形成されたステップ・テラス構造も消失してしまった。

一方、オゾン水による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄を施した場合（実施例 1）は、その表面粗さは、アニール処理後のウエハの表面粗さと比較して、ほとんど変化しておらず、また、テラスおよびステップにより構成される原子レベルでの平坦性が維持されていることが認められた。

【 0 0 3 8 】

また、図 5 のグラフに示したように、オゾン水による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄を施した場合（実施例 1）は、水素アニール処理後の P S D とほぼ同一の傾向を示し、マイクロラフネスは維持されていることが認められた。

一方、S C - 1 洗浄後（比較例 1）の場合は、空間周波数  $2 / \mu \text{m}$  付近のステップ・テラス構造に起因する P S D ピークが認められず、ステップ・テラス構造が消滅していることが認められた。

【 0 0 3 9 】

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において酸化処理および洗浄を施した後のウエハの酸化膜耐圧（T D D B）特性の評価を行った。

なお、T D D B 評価は、ゲート酸化膜厚 1 0 n m、電極面積 1 m m<sup>2</sup>、印加電圧 9 M V / c m、印加時間 1 0 0 秒、温度 1 2 0 ℃の条件で、8 0 セルについて、1 0 ～ 5 0 回繰り返し電圧を印加して、初期偶発不良発生セル数を測定することにより行った。

この結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

## 〔比較例 3、4〕

比較例 1、2 において洗浄を施した後のウエハの酸化膜耐圧（T D D B）特性の評価を、実施例 2 と同様にして行った。

この結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

繰り返し回数	10	20	30	40	50
実施例 2	0	0	0	0	0
比較例 3	0	1	3	11	12
比較例 4	0	2	3	10	13

【 0 0 4 2 】

表 2 に示したように、R C A 洗浄を施した場合（比較例 3）およびフッ酸とオゾン水の混合液により洗浄した場合（比較例 4）は、表 1 の比較例 1 に示したように、ウエハの表面粗さが大きく、ステップ・テラス構造も消失したため、4 0 回以上の繰り返し印加により、酸化膜耐圧特性が劣化することが認められた。

一方、オゾン水による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄を施した場合（実施例 2）は、洗浄後も、テラスおよびステップにより構成される原子レベルの平坦性が維持されているため、5 0 回まで繰り返し印加しても、酸化膜耐圧特性の劣化が生じないことが認められた。

【 0 0 4 3 】

## 〔実施例 3〕

鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ Si (100) で、 $\langle 100 \rangle$  方向のオフ角が  $0.04^\circ$  以下であるウエハを水素雰囲気下で  $1200^\circ\text{C}$ 、1 時間アニール処理した。

この試料ウエハを、図 4 に示すような枚葉式洗浄装置を用いて、20 ppm オゾン水で 30 秒間酸化処理した後、1 % フッ化水素酸で洗浄時間を変化させて洗浄した。

このフッ化水素酸洗浄中に試料ウエハ表面が疎水性に変化したか否かを目視により確認した。

その結果を表 3 に示す。表 3 において、○はウエハ表面が疎水性に変化したこと、×はウエハ表面が親水性であること、△は両者の中間の状態であることを示す。

前記フッ化水素酸洗浄直後、さらに、試料ウエハを 20 ppm オゾン水で 30 秒間酸化処理した。

洗浄終了後、試料ウエハ ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) の表面構造および表面平均粗さ ( $R_{\text{ms}}$ ) を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。

これらの結果も表 3 に併せて示す。

【0044】

【表 3】

フッ化水素酸 洗浄時間 (sec)	$R_{\text{ms}}$ (nm)	表面状態
0	0.07	×
3	0.08	×
7	0.12	×
15	0.15	△
20	0.09	○
30	0.07	○

【0045】

上記洗浄の結果、実施例 3 においては、いずれの試料ウエハも、水素アニール直後のシリコンウエハのステップ・テラス構造が維持されていたが、表 3 に示したように、表面平均粗さ ( $R_{\text{ms}}$ ) は、フッ化水素酸洗浄時間により異なることが

認められた。

また、表 3 に示したように、水素アニール処理されたシリコンウエハの表面構造をより完全に維持するためには、フッ化水素酸洗浄時間を十分に長くして、ウエハ表面を疎水性にすることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

[参考例]

実施例 3 と同様にして、オゾン水による酸化処理工程、フッ化水素酸洗浄工程を経た試料ウエハを、その後、純水で 3 0 秒間洗浄した後、2 0 p p m オゾン水で酸化処理した。

洗浄終了後、試料ウエハ ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) の表面構造および表面平均粗さ ( $R_{\text{ms}}$ ) を原子間力顕微鏡 (A F M) により測定した。

なお、比較のため、上記洗浄後のウエハと併せて、水素アニール処理後のウエハおよびオゾン水による酸化処理工程、フッ化水素酸洗浄工程後、超純水洗浄のみを行ったウエハについても、空間周波数 ( $/\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (P S D) ( $\text{nm}^3$ ) との関係をグラフに表し、図 6 に示す。

【 0 0 4 7 】

その結果、水素アニール直後のシリコンウエハのステップ・テラス構造は維持されていたが、表面平均粗さ ( $R_{\text{ms}}$ ) は、0. 1 5 n m であった。

また、図 6 のグラフに示したように、フッ化水素酸洗浄後、再びオゾン水により酸化処理した場合は、水素アニール処理後の P S D とほぼ同一の傾向を示し、マイクロラフネスは維持されていることが認められた。

一方、フッ化水素酸洗浄後、超純水洗浄を施した場合は、水素アニール処理後の P S D ピークと比較すると、空間周波数  $2 / \mu\text{m}$  付近においては、ステップ・テラス構造に起因する P S D ピークが認められるものの、特に、空間周波数  $3 / \mu\text{m}$  以上においてはマイクロラフネスの悪化が著しく、テラス面に突起が多数形成されていることが認められた。

したがって、水素アニール処理されたシリコンウエハの表面構造をより完全に維持するためには、フッ化水素酸洗浄後、純水等による洗浄処理を経ずに、直ちに、再びオゾン水により酸化処理することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

## 【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法によれば、アニール処理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができる。

また、本発明に係る洗浄方法においては、オゾン水等による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄処理の後、直ちに、再度オゾン水による酸化処理を行うことにより、原子レベルでの平坦化をより完全に達成することができる。

したがって、本発明に係る方法により洗浄されたウエハは、アニール処理後のマイクロラフネスが維持されており、酸化膜耐圧特性にも優れているため、微細な半導体デバイスの形成にも好適なシリコンウエハを提供することに寄与することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

アニール処理されたウエハの表面を拡大した概略図である。

## 【図 2】

オゾン水による処理時間とシリコンウエハ表面のケミカル酸化膜の厚さの関係を示したグラフである。

## 【図 3】

シリコンウエハを 2 0 p p m オゾン水処理後、1 % フッ化水素酸により洗浄した場合と、S C - 1 洗浄の場合のそれぞれについて、X P S 分析により測定した S i 原子配位数の存在率の経時変化を示すグラフである。

## 【図 4】

本発明に係る洗浄方法を行うための枚葉式洗浄装置の一例を示す概略図である。

## 【図 5】

各種洗浄後のウエハの空間周波数 ( $/\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (P S D) ( $\text{n m}^3$ ) との関係をグラフに示したものである。

【図 6】

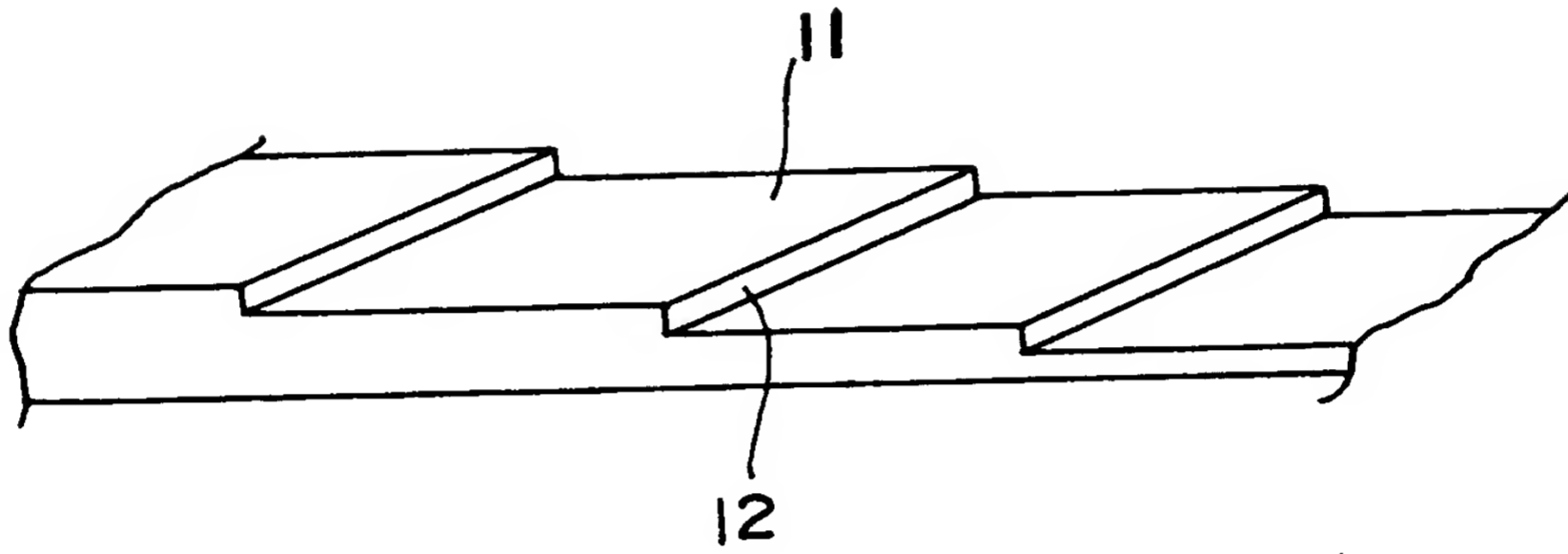
参考例における各種洗浄後のウエハの空間周波数 ( $\mu\text{m}$ ) とパワースペクトル (PSD) ( $\text{nm}^3$ ) との関係をグラフに示したものである。

【符号の説明】

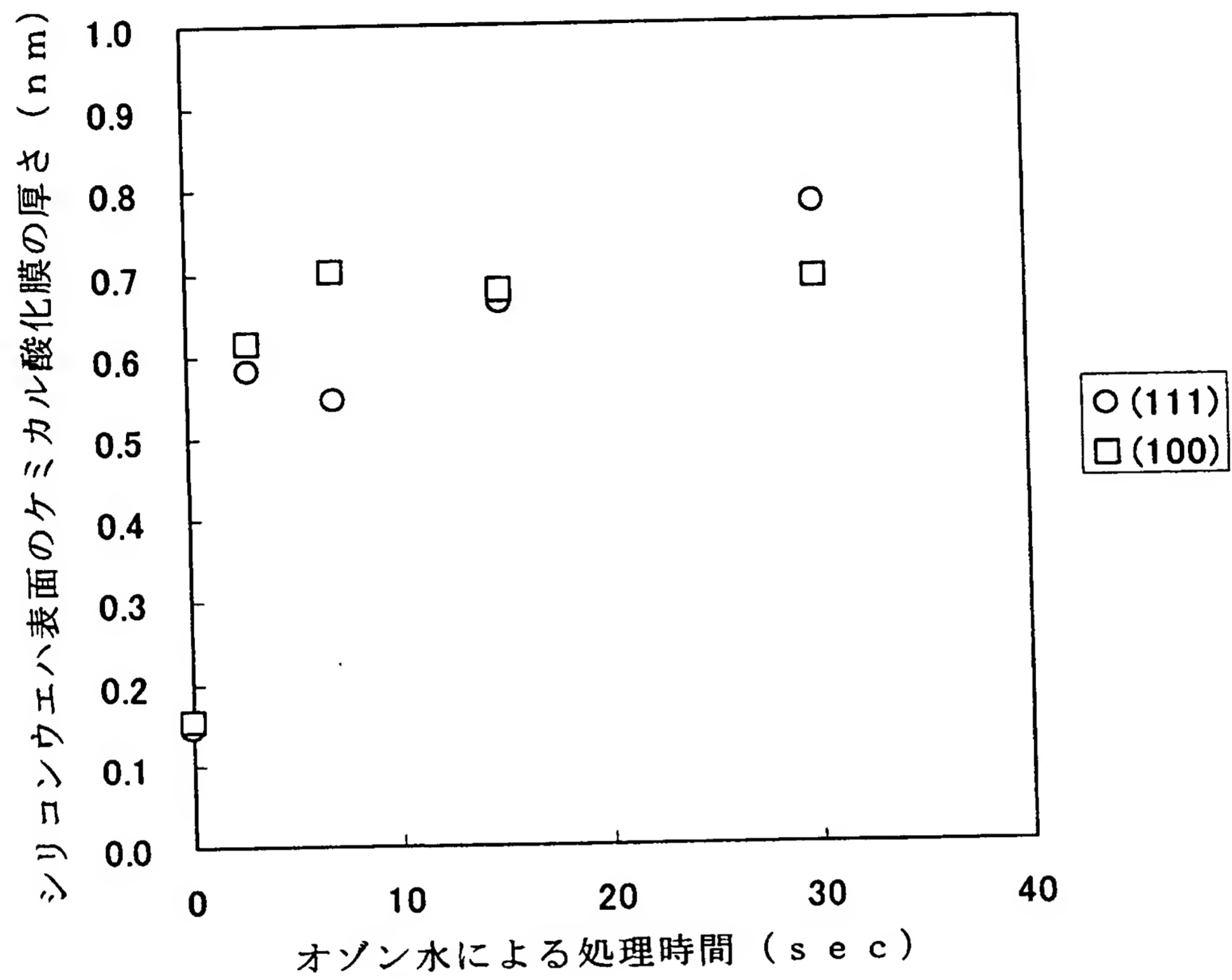
- 1     スピンカップ
- 2     シリコンウエハ
- 3     回転テーブル
- 4     保持ピン
- 5     駆動軸
- 6     モータ
- 7     オゾン水タンク
- 8     フッ化水素酸タンク
- 1 1   テラス面
- 1 2   ステップ面

【書類名】 図面

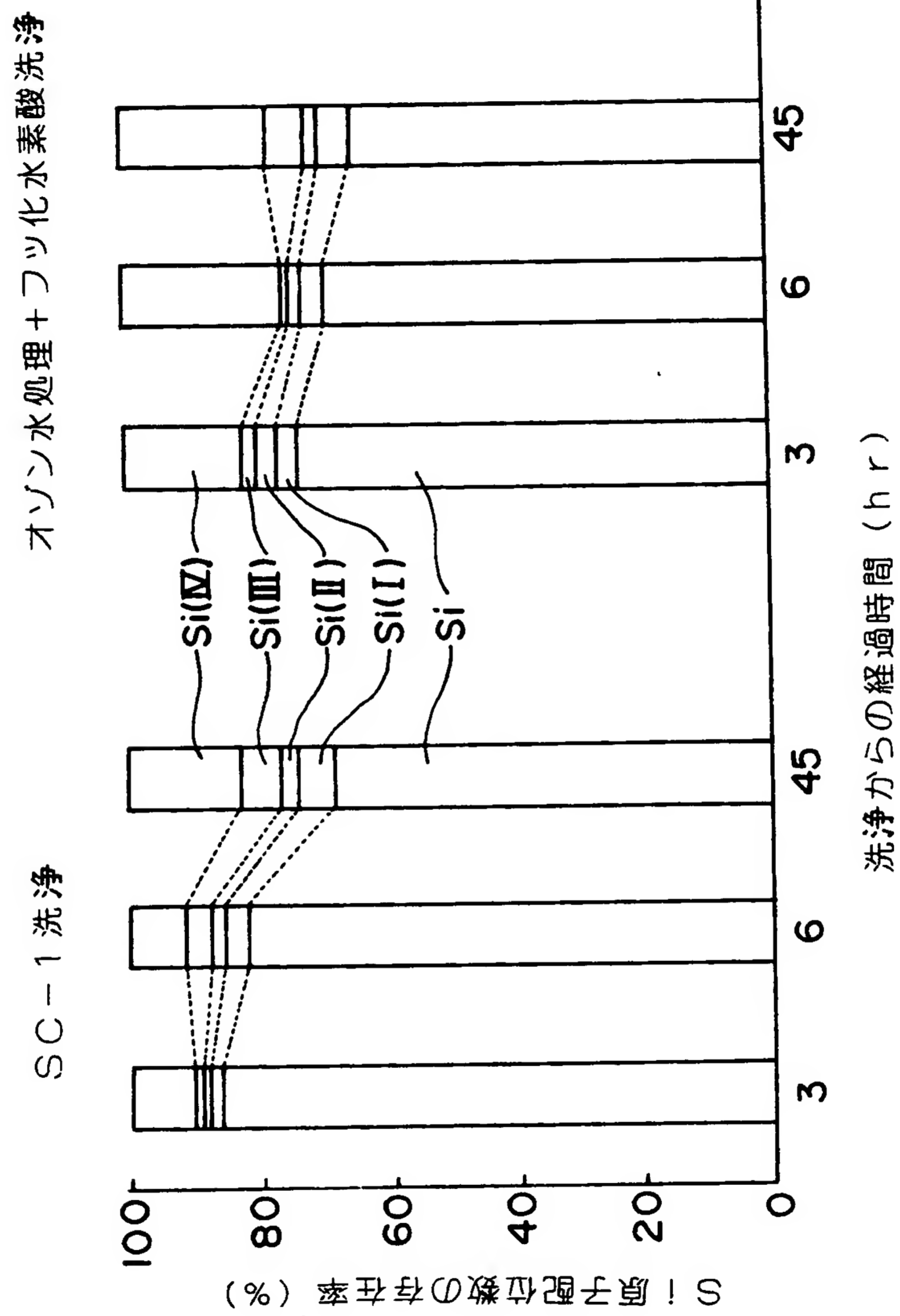
【図 1】



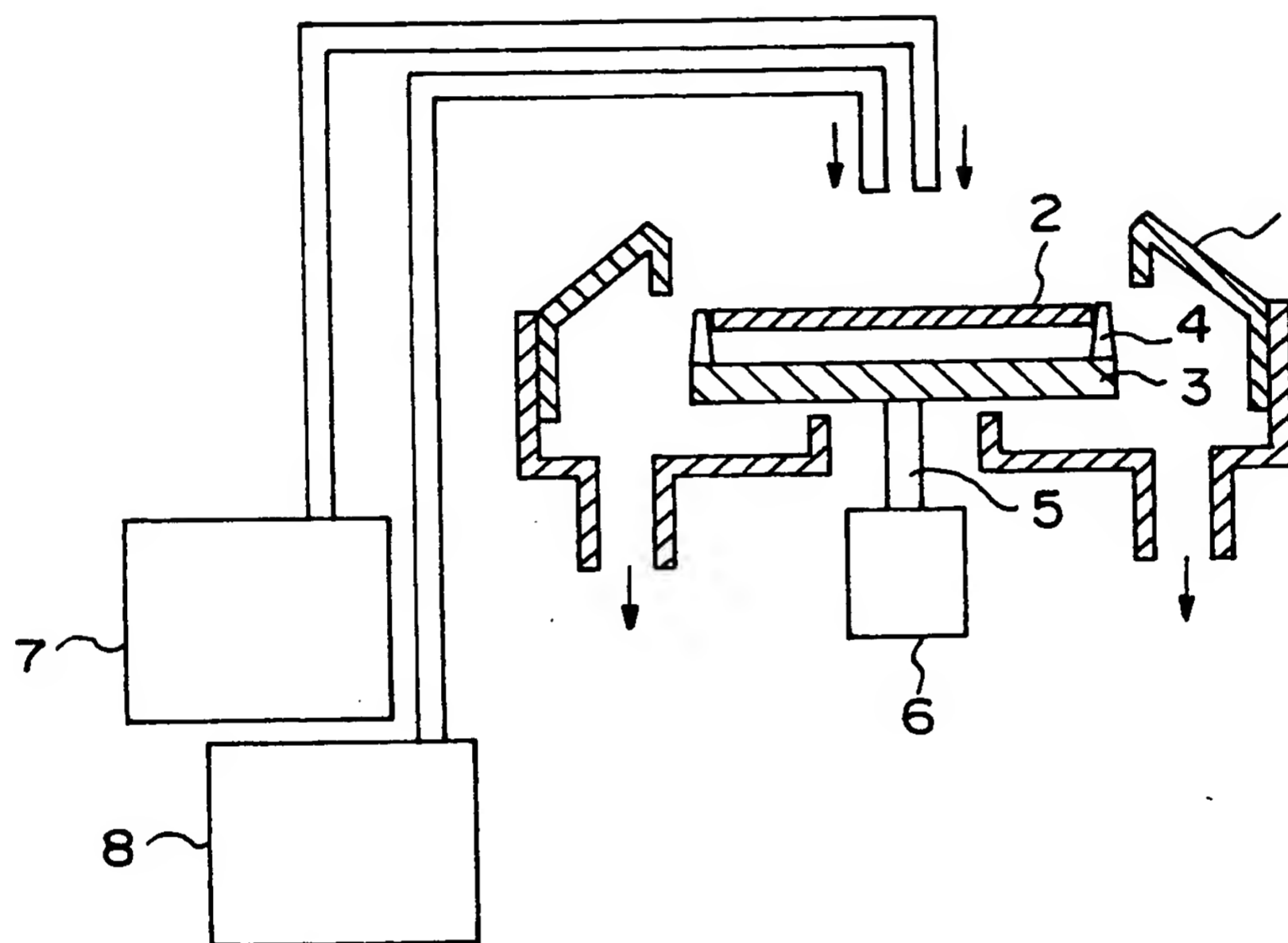
【図 2】



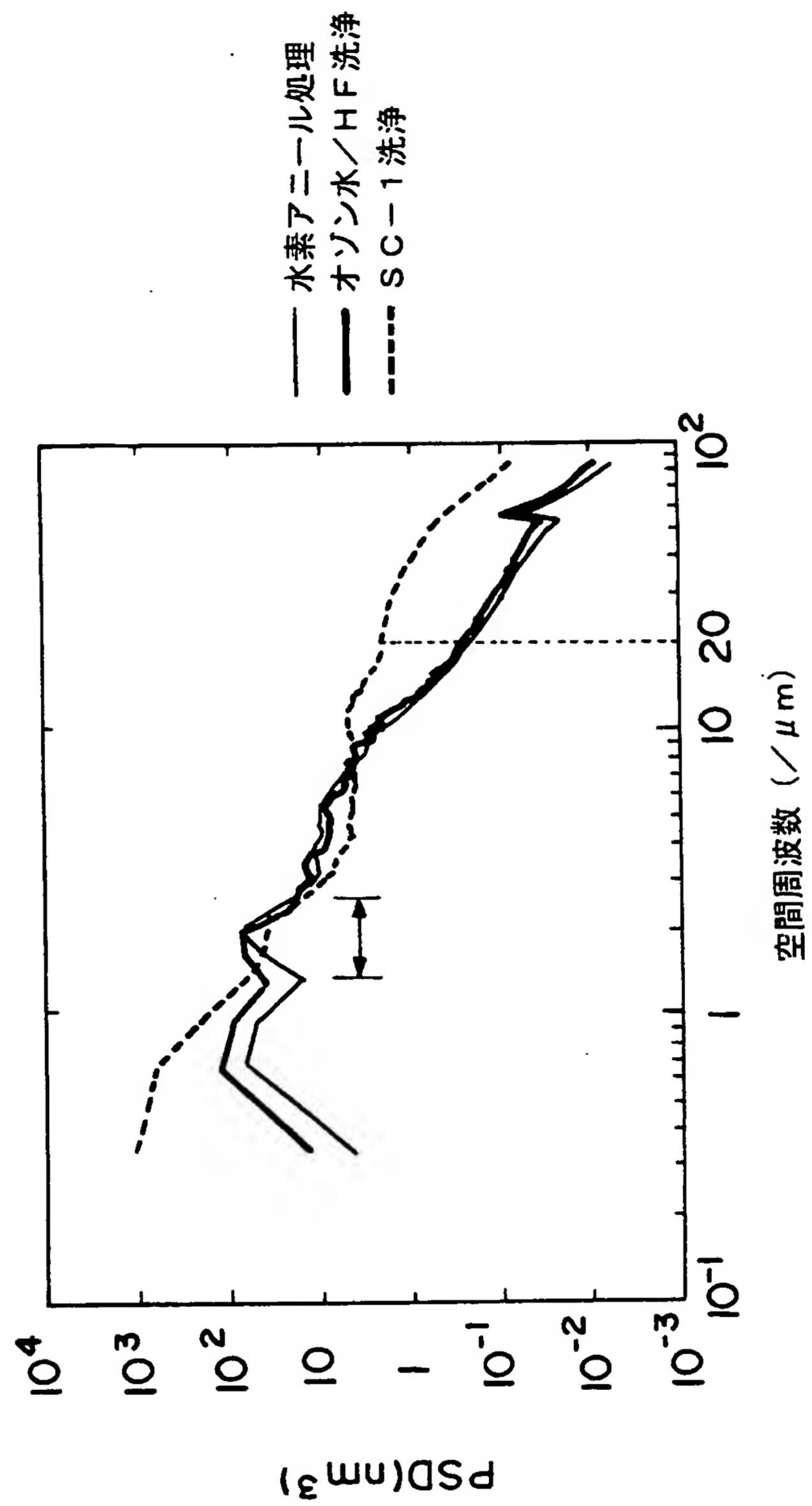
【図 3】



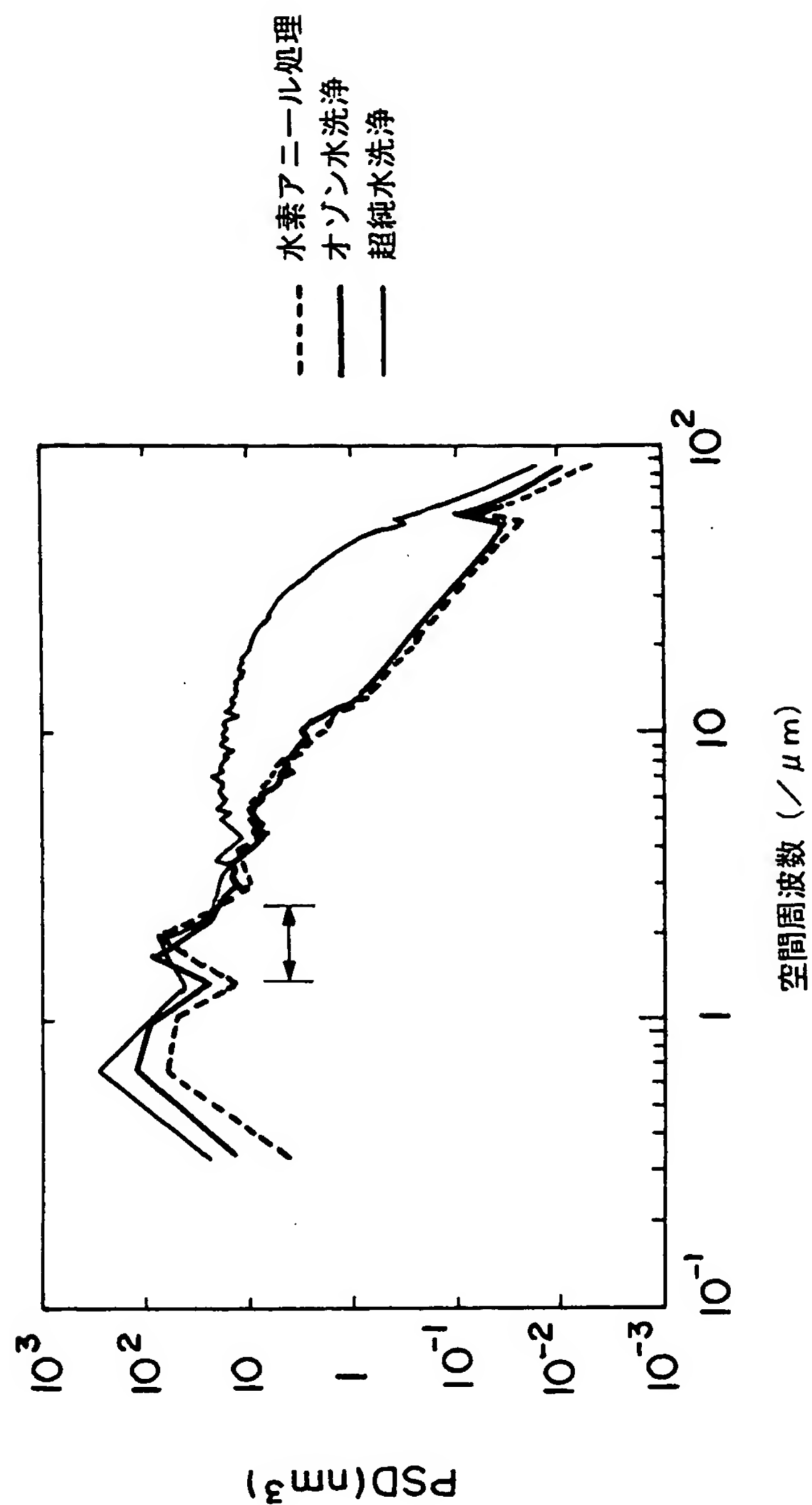
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アニール処理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができるシリコンウエハおよび洗浄されたシリコンウエハを提供する。

【解決手段】 ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対する依存性を有することなく酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とするシリコンウエハの洗浄方法により、空間周波数  $20/\mu\text{m}$  におけるマイクロラフネスが、パワースペクトル密度で  $0.3 \sim 1.5 \text{ nm}^3$  であるシリコンウエハを得る。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 5 3 2 3
受付番号	5 0 3 0 0 0 3 8 9 5 7
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000221122
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号
【氏名又は名称】	東芝セラミックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】	100101878
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区中幸町 4 丁目 4 2 番地 金子 ビル 4 階 アイメックス特許事務所
【氏名又は名称】	木下 茂

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 1 1 2 2 ]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 8 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号

氏 名 東芝セラミックス株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 7 月 2 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 9 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号  
氏 名 株式会社東芝